

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

2/9/1

CH

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

000809080

WPI Acc No: 1971-50771S/197131

Herbicultural thiohydantoin derivs

Patent Assignee: SUMITOMO CHEM CO LTD (SUMO)

Number of Countries: 009 Number of Patents: 012

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 2102605	A					197131 B
NL 7100747	A					197132
FR 2075751	A					197203
GB 1293303	A					197242
CA 930746	A					197332
US 3798233	A	19740319				197413
CH 547289	A	19740329				197417
JP 74016937	B	19740425				197421
SU 354628	A	19740928				197431
NL 142675	B	19740715				197433
JP 75034111	B	19751106				197550
DE 2102605	B	19760930				197641

Priority Applications (No Type Date): JP 705955 A 19700121

Abstract (Basic): DE 2102605 A

Active ingredients in herbicide compsns., for pre-emergent used against grassy broad-leaded weeds, and particularly suitable for rice-fields, consist of thiohydantoin derivs. (I):- (where X is halogen, n is 1, 2 or 3 and Y is Cr1R2 or CR, where R1 and R2 are H, (hydroxy)alkyl, alkenyl or alkoxy carbonyl(alkyl) and R is (alkoxycarbonyl)alkylidene).

(I) where YU is CR1R2 are pref. prep'd. by reacting a phenylisothiocyanate (II):- with an aminoacid H2N-C1R2-COOH. (I) where Y is CR are prep'd. prepared from hydantoin derivs. by treating with aq. basic hydroxides or reacting or reacting with aldehydes, or by consensing a phenylthiourea deriv. (III):- with a ketodicarboxylic acid diester R5O2-C(CH2)m-CO-CO2R6 (where R5 and 6 are alkyl and m is 1, 2 or 3).

Title Terms: HERBICIDE; DERIVATIVE

Derwent Class: C02

International Patent Class (Additional): A01N-009/12; C07D-049/36; C07D-233/96

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): C07-D09; C12-P06

Chemical Fragment Codes (M2):

01 H2 J5 H6 F523 G100 M531 H211 H401 H481 H482 H483 H484 J521 J592 J211
 J212 J271 J272 J273 H602 H608 H609 H600 H721 H711 H722 H723 H720
 M341 M240 M232 M233 M331 M333 P144 M510 M521 M540 M710 M413 M901

?

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication :
(A n'utiliser que pour
la classement et les
commandes de reproduction.)

2.075.751

(21) N° d'enregistrement national :
(A utiliser pour les paiements d'annuités, les demandes de copies officielles et toutes autres correspondances avec l'I.N.P.L.)

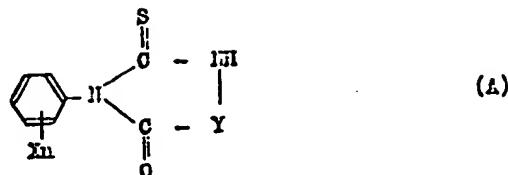
71.01776

⑯ BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

La présente invention se rapporte à un nouveau dérivé de la thiohydantoïne de formule

5



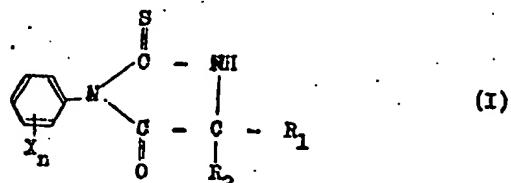
10 dans laquelle X est un atome d'halogène, n est un nombre entier de 1 à 3, et Y est $-\overset{\underset{R_2}{\mid}}{C}-R_1$ ou $-\overset{\underset{R_2}{\mid}}{C}R$ dans lesquels R_1 et R_2 sont chacun un atome
 15 d'hydrogène, un groupe alkyle, hydroxyalkyle, alcényle, alkoxy carbonyle, ou alkoxy carbonyl alkyle, et R est un groupe alkylidène ou alkoxy carbonyl alkylidène, à un procédé de préparation de ce dérivé et à une composition herbicide contenant celui-ci.

Plus particulièrement, l'invention concerne :

(a) Des dérivés de la thiohydantoïne de formule générale (I),

20

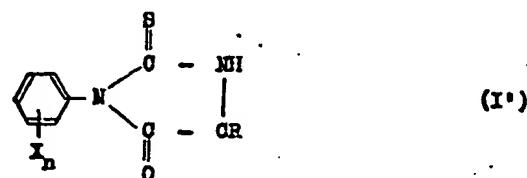
25



dans laquelle, X, n, R_1 et R_2 ont les significations sus-indiquées, ou de formule générale (I'),

30

35



dans laquelle X, n et R ont les significations sus-indiquées. Dans la présente invention, les termes "alkyle" et "alkylidène" désignent des radicaux alkyle et alkylidène contenant 1 à 4 atomes de carbone.

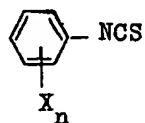
71 01776

2

2075751

(b) Un procédé de préparation des dérivés de la thiohydantoïne de la formule (I) ou (I'), caractérisé (1) en ce qu'on fait réagir un dérivé d'isothiocyanate de phényle de formule

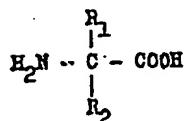
5



(II)

dans laquelle X et n ont les significations sus-indiquées, avec un 10 dérivé d'amino-acide de formule

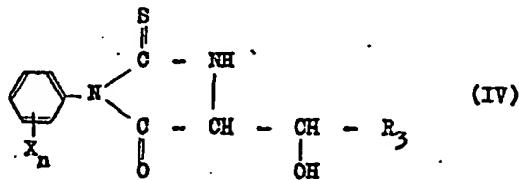
15



(III)

20

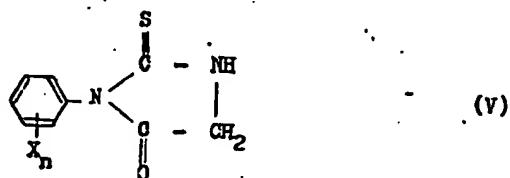
25



dans laquelle R₃ est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, et 30 X et n ont les significations sus-indiquées, avec une solution aqueuse d'un hydroxyde alcalin, pour obtenir des dérivés de la thiohydantoïne

de la formule (I'), ou (3) en ce qu'on fait réagir un dérivé de la thiohydantoïne de formule

35



dans laquelle X et n ont les significations sus-indiquées, avec un dérivé d'aldéhyde de formule

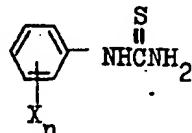


(VI)

5

dans laquelle R_4 est un groupe alkyle, pour obtenir des dérivés de la thiohydantoïne de la formule (I'), ou (4) en ce qu'on fait réagir un dérivé de phénylthiouurée de formule

10

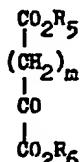


(VII)

15

dans laquelle X et n ont les significations sus-indiquées, avec un dérivé de carbonyl-diester de formule

20



(VIII)

dans laquelle R_5 et R_6 sont chacun un groupe alkyle, et n est un nombre entier de 1 à 3, pour obtenir des dérivés de la thiohydantoïne de la formule (I').

25

(c) Une composition herbicide contenant un support inerte et une quantité herbicide d'au moins un dérivé de la thiohydantoïne, de la formule (I) ou (I').

30

La demanderesse a fait la synthèse de divers dérivés de la thiohydantoïne et a recherché leur activité herbicide. La demanderesse a ainsi découvert que, de façon surprenante, les dérivés de la thiohydantoïne des formules (I) et (I') ont des activités herbicides plus fortes et plus étendues que les autres composés homologues mentionnés, par exemple, dans C.A., Vol. 57, 12470c, C.A., Vol. 69, 19080, et le brevet belge n° 62979 (1963).

35

Lorsqu'ils sont utilisés pour le traitement des mauvaises herbes avant qu'elles ne sortent de terre, les dérivés de la thiohydantoïne préparés par synthèse de la manière sus-indiquée par la demanderesse font preuve de fortes activités herbicides contre un

grande variété de mauvaises herbes telles que, par exemple, l'herbe de basse-cour (*Echinochloa crus-galli*), la canche (*Eleocharis acicularis*), une espèce de carex (*Cyperus difformis*), la monochoria (*Monochoria vaginalis* Presl.), la centenille (*Linderna pygidaria* L.),

5 l'herbe courte (*Rotala indica* Koehne), une espèce d'élatine (*Elatine orientaris*), etc.. et ils peuvent être efficacement utilisés pour lutter contre les mauvaises herbes de la famille de l'herbe et des graminées et contre les mauvaises herbes à feuilles larges.

De façon plus surprenante, les composés suivant l'invention

10 peuvent permettre de lutter avec succès contre les mauvaises herbes des différentes espèces sus-indiquées sans présenter aucune phytotoxicité non seulement à l'égard des jeunes plants de riz transplantés mais également à l'égard des plants de riz directement semés. Par conséquent, les présents composés sont tout-à-fait excellents comme

15 herbicides pour les champs de riz. De plus, lorsqu'ils sont appliqués sur les champs des hautes terres, les présents composés ont de fortes activités herbicides contre de nombreuses mauvaises herbes, comme par exemple les mauvaises herbes de la famille de l'herbe et des graminées telles qu'une espèce de *digitaria* (*Digitaria sanguinalis*),

20 que le vulpin (*Alopecurus aequalis*) et que l'herbe de basse-cour (*Echinochloa crus-galli*), et contre des mauvaises herbes telles que le pourprier commun (*Portulaca Oleracea*), une espèce de renouée (*Polygonum longisetum*), le mouron des oiseaux (*Stellaria media*), une espèce d'ansérine (*Amaranthus retroflexus*), l'euphorbe (*Euphorbia supina*) et une espèce de carex (*Cyperus microiria*), et ils peuvent être employés pour traiter les céréales, les fèves, haricots et légumes, les vergers, les gazons, les pâturages et les terres non cultivées.

Les présents composés ont une toxicité extrêmement faible pour les mammifères et les poissons.

30 La présente invention est illustrée plus en détail ci-après.

Le procédé (1) est réalisé comme suit.

Une solution alcoolique d'un dérivé de phénylisothiocyanate de la formule (II) est ajoutée à un sel alcalin d'un amino-acide de la formule (III), que l'on forme en ajoutant à l'amino-acide une

35 quantité égale d'un hydroxyde alcalin sous forme d'une solution dans une petite quantité d'eau. Ensuite, le mélange résultant est chauffé à une température de 80° à 90°C pendant environ une heure, puis le solvant est chassé. On acidifie le résidu par addition d'acid

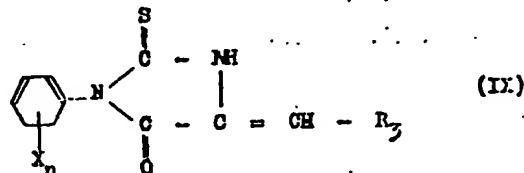
chlorhydrique dilué, puis on le laisse reposer un moment pour que des cristaux se déposent. On récupère les cristaux par filtration et on les fait recristalliser dans l'éthanol, pour obtenir un composé désiré de la formule (I). Lorsqu'on emploie un amino-acide hydroxylé

5 / l'un des radicaux R_1 et R_2 étant alors un atome d'hydrogène et l'autre un hydroxyalkyle dans la formule (III), on peut opérer comme suit : On mélange une solution aqueuse de l'amino-acide hydroxylé et d'un hydroxyde alcalin avec une solution alcoolique de l'isothiocyanate de phényle (II), puis on agite vigoureusement à la température
 10 ambiante la solution mixte résultante, on y ajoute de l'acide acétique et de l'acide chlorhydrique, on chauffe jusqu'à obtention d'un mélange homogène, puis on refroidit pour obtenir des cristaux.

Le procédé (2) est réalisé de la manière suivante :

On met en suspension une thiohydantoin de la formule (IV)
 15 dans une solution aqueuse d'un hydroxyde alcalin, puis on agite suffisamment la suspension et on acidifie ensuite avec de l'acide acétique pour obtenir des cristaux de la formule (I'), de façon plus concrète de formule

20

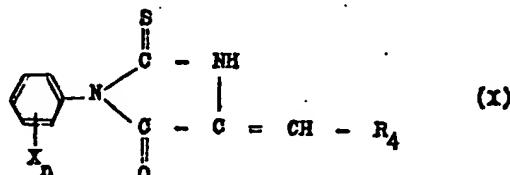


25 dans laquelle X et n ont les significations sus-indiquées et R_3 est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle.

Le procédé (3) est réalisé de la manière suivante :

On incorpore de l'acétate de sodium à une solution dans l'anhydride acétique d'une thiohydantoin de la formule (V) et d'un 30 dérivé d'aldéhyde de la formule (VI). On chauffe le mélange résultant pendant environ 3 heures, on le refroidit, puis on le laisse reposer dans l'eau pour obtenir des cristaux de formule (I'), d'une façon plus concrète de formule

35



71 01776

6

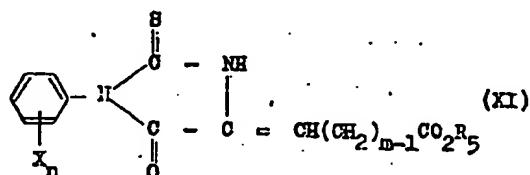
2075751

dans laquelle R_4 , X et n ont les significations sus-indiquées.

Le procédé (4) est réalisé de la manière suivant :

On fait réagir une phénylthiourée halogénée de la formule (VII) dans l'acide acétique avec un dérivé de diester carbonylé de 5 la formule (VIII), tout en introduisant dans le mélange réactionnel de l'acide chlorhydrique sec. Ensuite, on laisse reposer le produit de la réaction à basse température, pour obtenir un dérivé de la thiohydantoïne de la formule (I'), de façon plus concrète de formule

10



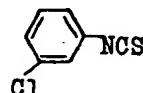
15

dans laquelle X , R_5 , m et n ont les significations sus-indiquées.

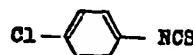
Plusieurs exemples de matières de départ employées pour préparer les présents composés sont indiqués ci-après.

Dérivés d'isothiocyanate de phényle (II) :

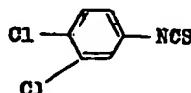
20



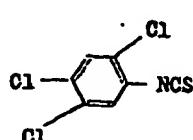
25



30



35



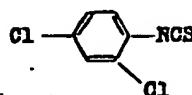
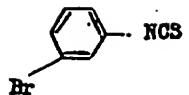
71 01776

7

2075751

5

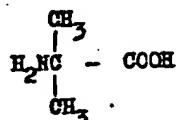
20



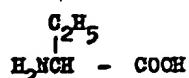
10

Dérivés d'amino-acides (III), d'aldéhydes (VI) et de diesters carbonylés (VIII) :

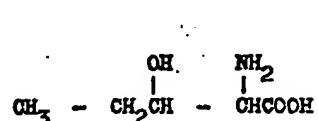
15



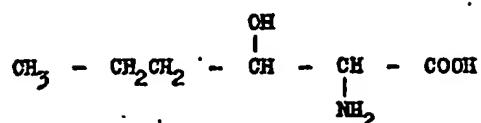
20



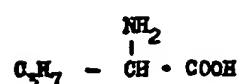
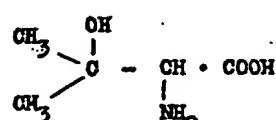
25

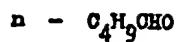


30

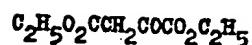
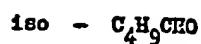


35





5



10 Des exemples de dérivés typiques de la thichydantoïne appartenant à la présente invention sont énumérés ci-dessous.

	Composé n°	Structure chimique	Point de fusion
15	(1)		177,0-178,0°C
20	(2)		168,0-169,0°C
25	(3)		172,0-174,5°C
30	(4)		183,0-184,0°C
35			

71 01776

9

2075751

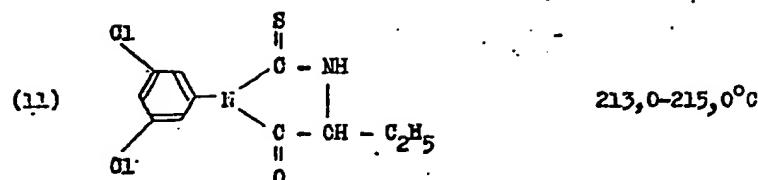
	(5)		177 -178,5°C
5			
10	(6)		212,5°C (décomp.)
15	(7)		223,0°C (décomp.)
20	(8)		215,0°C (décomp.)
25	(9)		224,0°C (décomp.)
30	(10)		219,5-221,5°C
35			

71 01776

10

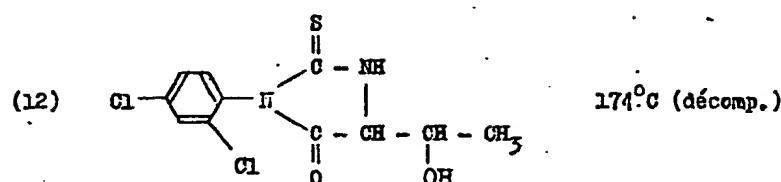
2075751

5



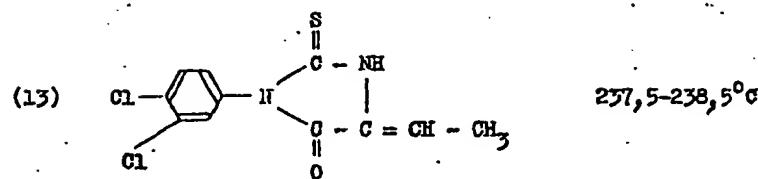
213,0-215,0°C

10



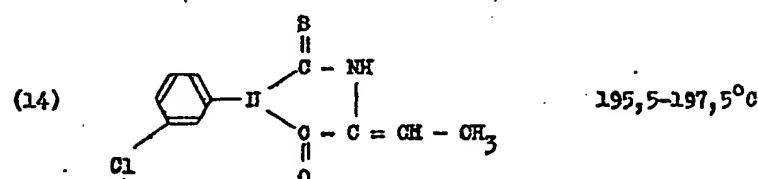
174°C (décomp.)

15



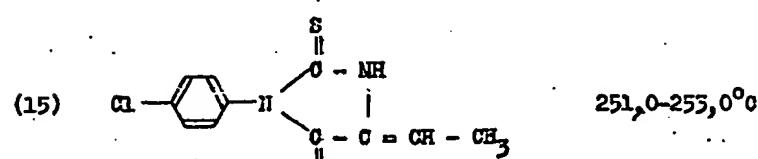
237,5-238,5°C

20



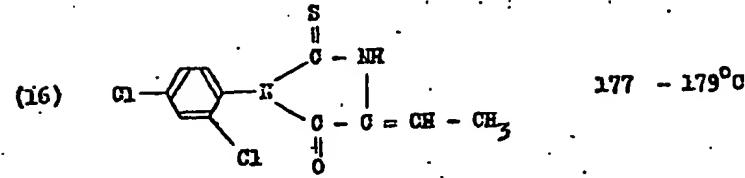
195,5-197,5°C

25



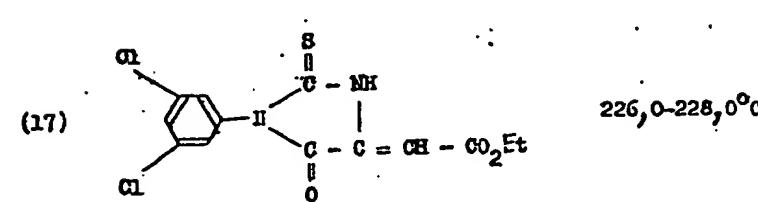
251,0-253,0°C

30



177 - 179°C

35



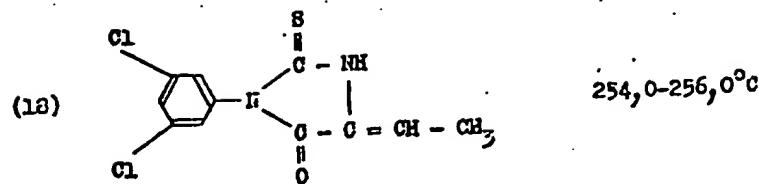
226,0-228,0°C

71 01776

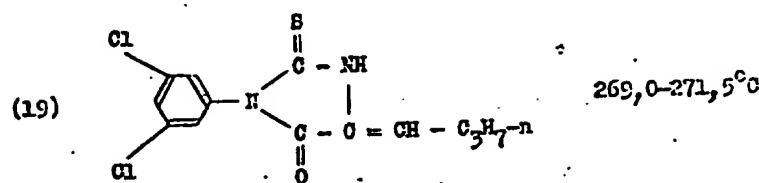
11

2075751

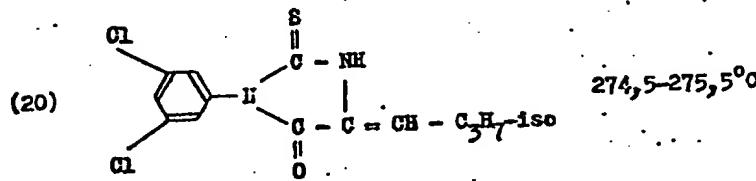
5



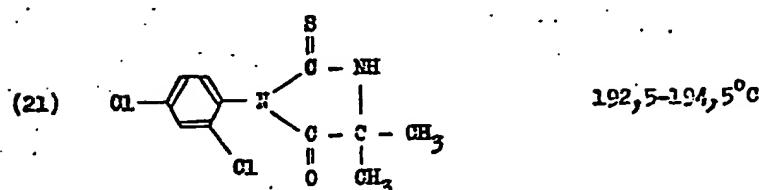
10



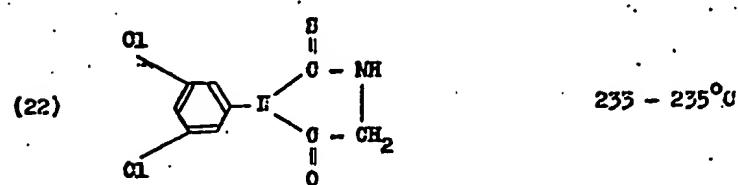
15



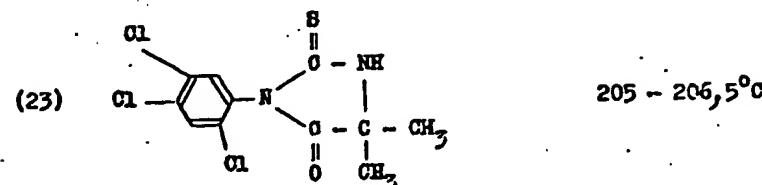
20



25

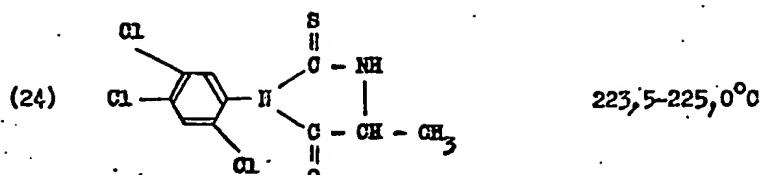


30

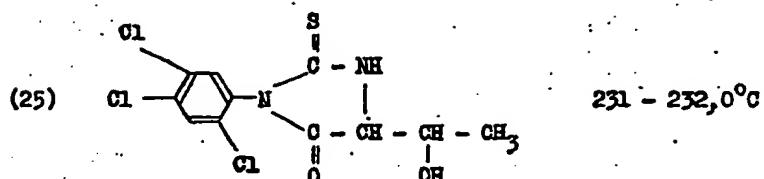


35

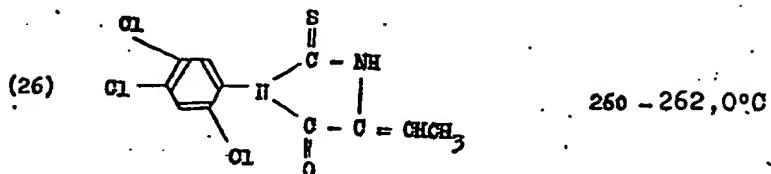
5



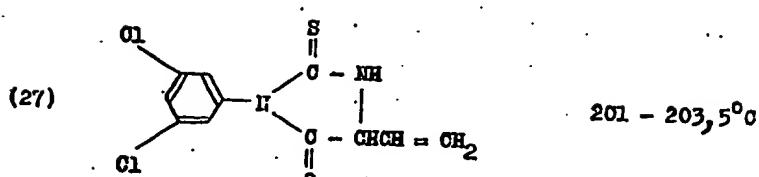
10



15



20



25

Pour l'application pratique, les composés suivant la présente invention ainsi obtenus peuvent être utilisés tels quels ou sous forme de l'une quelconque des préparations habituelles : granulés, poudres fines ou poussières, poudres mouillables et concentrés émulsifiables. Il convient de choisir telle ou telle préparation en fonction de la nature et de l'importance de la récolte à protéger et des buts de l'application.

Pour réaliser lesdites préparations contenant les présents composés, on utilise des supports solides tels que, par exemple, le talc, la bentonite, l'argile, le kaolin, la terre de diatomées, et la vermiculite ; des supports liquides tels que, par exemple, le benzène, les alcools, l'acétone, le xylène, le dioxane, le méthyl naphtalène et la cyclohexanone ; et des émulsifiants, tels que, par exemple,

des esters sulfates d'alkyl , des alkyl sulfonates, des aryl sulfonates, des éthers de polyéthylène glycol et des esters d'alcools polyhydriques. Pour l'application pratique, on peut renforcer et rendre plus certaine l'efficacité des présents composés en les 5 employant en mélange avec des agents tensio-actifs tels que des agents mouillants favorisant l'étalement, des agents favorisant l'adhérence et similaires. Il est aussi possible d'utiliser les présents composés en mélange avec des fongicides, des insecticides, des nématocides, d'autres herbicides et d'autres produits chimiques similaires 10 pour l'agriculture, ainsi qu'avec des engrais.

La présente invention est illustrée plus en détail ci-après en référence à des exemples, mais, bien entendu, la nature des substances de départ employées pour les présents composés les conditions réactionnelles, et la nature et les proportions des additifs incorporés aux présents composés ne sont pas limitées uniquement à celles indiquées dans les exemples, mais sont variables dans de larges limites. Dans les exemples, toutes les parties sont en poids.

Exemple 1

Poudre mouillable :

20 50 parties du composé (10), 5 parties d'un agent mouillant du type alkyl benzènesulfonate et 45 parties de terre de diatomées sont soigneusement pulvérisées et mélangées ensemble pour fournir une poudre mouillable.

Exemple 2

25 Poudre fine ou poussière :

7 parties du composé (3) et 93 parties d'argile sont soigneusement pulvérisées et mélangées ensemble pour former une poudre fine ou poussière.

Exemple 3

30 Granulés.

8 parties du composé (11), 35 parties de bentonite, 52 parties d'argile et 5 parties de lignosulfonate de sodium sont soigneusement pulvérisées et mélangées ensemble. Le mélange résultant est malaxé suffisamment avec de l'eau, puis il est granulé et séché pour 35 fournir des granulés.

Exemple 4

Concentré émulsifiable :

20 parties du composé (1), 15 parties d'un émulsifiant du

71 01776

2075751

type éther de polyoxyéthylène glycol et 65 parties de cyclohexanone sont soigneusement mélangées ensemble pour fournir un concentré multisulfiable.

Exemple 5

5 3,1 g d'acide DL-aminoisobutyrique sont placés dans un ballon de 100 ml à 4 tubulures. On ajoute dans le ballon une solution de 1,2 g de soude caustique dans 10 ml d'eau et on agite le mélange résultant pour obtenir un sel de sodium d'amino-acide. Dans ce sel de sodium, on ajoute goutte-à-goutte sous agitation et à la température ambiante une solution de 5,4 g d'isothiocyanate de n-chlorophényle dans 40 ml d'alcool. Après la fin de l'addition goutte-à-goutte, on chauffe à reflux le mélange résultant pendant environ 1 heure, on le refroidit, on le débarrasse du solvant, puis on l'acidifie à l'acide chlorhydrique dilué, pour provoquer le dépôt de cristaux.

10 15 On récupère ces cristaux par filtration et on les fait recristalliser dans le mélange éthanol-eau, pour obtenir le présent composé(1) ; rendement : 87 % ; point de fusion : 177,0-178°C.

Analyse élémentaire :

	C	H	N	S	Cl
20 Calculé (%)	51,86	4,35	11,00	12,59	13,92
Trouvé (%)	51,89	4,32	11,08	12,25	14,18

On a obtenu, en opérant comme ci-dessus, les présents composés (2), (3), (4), (5), (11), (21), (22), (23), (24) et (27).

Exemple 6

25 Dans une solution de 3,6 g de thréonine et de 1,6 g d'hydroxyde de potassium dans 10 cm³ d'eau, on fait tomber goutte-à-goutte, à la température ambiante et en un temps d'environ 10 minutes, une solution de 6,1 g d'isothiocyanate de 3,5-dichlorophényle dans 75 cm³ d'éthanol. On agite la solution mixte à la température ambiante pendant 2 heures, on y ajoute 100 cm³ d'acide acétique glacial et 15 cm³ d'acide chlorhydrique concentré; on chauffe le mélange jusqu'à ce que la solution devienne homogène, puis on refroidit celle-ci avec de la glace pour provoquer le dépôt de cristaux. On récupère ces cristaux par filtration, puis on les fait recristalliser dans l'éthanol, pour 30 35 obtenir le présent composé(10) ; rendement 74 % ; point de fusion 219,5-221,5°C.

Analys élémentaire :

71 01776

15

2075751

	C	H	N	S	Cl
Calculé (%)	43,29	3,30	9,18	10,51	23,24
Trouvé (%)	42,95	2,98	8,90	10,83	23,17

En opérant de la même manière que ci-dessus, on a obtenu
5 les présents composés (6), (7), (8), (9), (12) et (25).

Exemple 7

De la 3-(3',5'-dichlorophényl)-5- α -hydroxyéthyl-thiohydantoiné, obtenu par synthèse à partir de la thréonine, est ajoutée graduellement à une solution aqueuse 1N de soude caustique. Lorsque 10 la solution, qui était incolore, devient rose, puis jaune, on acidifie par addition d'acide acétique, puis on agite pendant 30 minutes pour provoquer le dépôt de cristaux. On récupère ces cristaux par filtration, puis on les fait recristalliser dans une solution aqueuse d'éthanol, pour obtenir le présent composé (18) ; rendement 80 % ;
15 point de fusion : 254,0-256,0°C.

Analyse élémentaire :

	C	H	N	S	Cl
Calculé (%)	46,01	2,81	9,76	11,17	24,69
Trouvé (%)	45,87	2,65	9,54	10,93	24,74

Exemple 8

20 A une solution de 6,5 g de 3-(3',5'-dichlorophényl)-2-thiohydantoiné et de 1,8 g de n-butylaldehyde dans 30 cm³ d'anhydride acétique, on ajoute 6 g d'acétate de sodium et on fait chauffer à reflux le mélange résultant sous agitation pendant 3 heures, puis on le refroidit. Ensuite, on verse le mélange dans 200 cm³ d'eau, puis 25 on le laisse reposer en agitant de temps en temps pour provoquer le dépôt des cristaux. On récupère ces cristaux par filtration, puis on les fait recristalliser dans l'acide acétique, pour obtenir le présent composé (19) ; rendement: 58 %; point de fusion : 269,0 - 271,5°C.

Analyse élémentaire :

	C	H	N	S	Cl
Calculé (%)	49,53	3,84	8,89	10,17	22,50
Trouvé (%)	49,78	3,60	9,11	9,85	22,64

En opérant de la même manière que ci-dessus, on a obtenu le présent composé (20).

Exemple 9

35 Dans une solution de 6,6 g de 3,5-dichlorophénylthiouurée dans 50 cm³ d'acide acétique glacial, on fait tomber goutte-à-goutte en un temps de 10 minutes, tout en introduisant de l'acide chlorhydrique gazeux sec, une solution de 5,6 g d'oxalo-acétate de diéthyle

dans 20 cm³ d'acide acétique glacial. Après la fin de l'addition goutte-à-goutte, on introduit de l'acide chlorhydrique sec à la température ambiante pendant 30 minutes, puis on laisse reposer la solution mixte pendant une nuit à 0°C pour provoquer le dépôt de cristaux. On récupère ces cristaux par filtration, puis on les fait recristalliser dans l'éthanol, pour obtenir le présent composé (17) ; rendement 77 % ; point de fusion : 226,0-228,0°C.

Analyse élémentaire : C H N S Cl

Calculé (%) 45,23 2,92 8,12 9,29 20,54

10 Trouvé (%) 45,40 2,75 7,98 9,12 20,18

Pour prouver les effets remarquables des présents composés comme herbicides, des exemples d'essais typiques sont rapportés ci-après de façon détaillée. Dans ces exemples, les noms des composés sont représentés par les nombres représentant les composés précédemment indiqués à titre d'exemples.

Exemple d'essai 1

Application avant la sortie de terre des plantés :

Des graines de radis, d'herbe de basse-cour, de concombre, de chénopode ou arroche et de centenille sont semées individuellement dans des pots à fleurs. Après avoir recouvert les graines de terre, on applique individuellement sur la terre les composés essayés en les quantités indiquées dans le tableau 1. Ensuite, on fait pousser les plantes en serre et, 20 jours après l'application desdits composés, on détermine les effets herbicides des composés individuels, en vue d'obtenir les résultats, qui sont rapportés dans le tableau 1. Les effets herbicides sont évalués par des chiffres allant de 0 (aucun endommagement), à 5 (destruction complète). Tous les composés ont été mis sous forme de concentrés émulsionnables, dont on a utilisé des dilutions aqueuses.

71 01776

17

2075751

Tableau 1 : effets herbicides par application avant la sortie de terre
des plant s

5	Nom du composé	quantité de l'ingrédient actif (g/are)	Effets herbicides sur				
			radis	herbe de basse-cour	concombre	chénopode	centenille
10	(1)	100	3	5	1	4	4
		50	1	4	0	4	3
15	(3)	100	4	5	3	5	5
		50	2	5	1	5	5
20	(4)	100	1	4	2	4	4
		50	0	3	0	2	2
25	(5)	100	0	4	0	4	4
		50	0	3	0	2	2
30	(9)	200	0	3	0	3	4
		100	0	2	0	1	1
35	(10)	200	1	3	0	4	3
		100	0	3	0	2	1
40	(11)	100	3	5	3	5	5
		50	1	5	0	1	3
45	(21)	200	1	3	1	3	4
		100	0	3	0	2	2
50	Pentachlorophénol (témoin)		100	4	3	3	4
			50	1	2	2	2
55	3-Phényl-5,5-diméthyl-2-thiohydantoinne (C.A., 57 12470c) (témoin)		200	0	0	0	0
			100	0	0	0	0

5	3-Phényl-5-benzylidène-2-thiohydantoin (C.A., 69 19080) (témoin)	200 100	0 0	0 0	0 0	0 0
10	3-(m-Chlorophényl)-5,5-diméthylhydantoin (brevet belge 62979 (1963)) (témoin)	200 100	1 0	0 0	0 0	1 0

Exemple d'essai 2

15 Des pots de Wagner de 14 cm de diamètre, qui ont été individuellement remplis avec 1,5 kg de sol d'un champ de riz, sont amenés au même état que les champs de riz. On transplante dans ces pots de jeunes plants de riz, qui sont au stade des trois feuilles. En outre, on sème dans les pots des graines de plants de riz et d'herbe de basse-cour et, après avoir recouvert ces graines de sol, on fait pousser en serre les plantes soumises à l'essai. Deux jours après avoir semé les graines, on applique sur le sol, individuellement, des quantités données des composés essayés, en imbibant le sol d'eau. Les mauvaises herbes à feuilles larges, qui germent, sont la monochoria, la centenille et l'herbe courte. Au bout de 25 jours, on détermine les effets herbicides des composés essayés et leur phytotoxicité à l'égard des jeunes plants de riz; les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau 2. Les effets herbicides et la phytotoxicité sont évalués par des chiffres allant de zéro (aucun endommagement) 20 à 5 (destruction complète).

25

30

71 01776

19

2075751

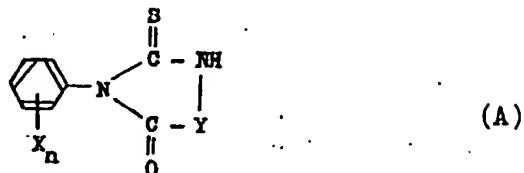
Tableau 2 - Effets herbicides par application sur un sol imbibé d'eau

Nom du composé	Quantité de l'ingrédient actif (g/are)	Effet herbicide sur		Phytotoxicité pour le riz	
		herbe de basse-cour	mauvaises herbes à feuilles larges	riz semé directement	riz transplanté
(2)	50	5	5	3	0
	25	5	4	1	0
(3)	50	5	5	3	0
	25	5	5	1	0
(6)	100	5	5	1	0
	50	4	3	0	0
(10)	50	5	5	0	0
	25	5	5	0	0
(15)	100	5	4	0	0
	50	3	2	0	0
(17)	100	4	5	1	0
	50	3	3	0	0
(18)	50	5	5	0	0
	25	5	5	0	0
(19)	50	5	5	0	0
	25	4	5	0	0
Pentachloro- phénol (témoin)	50	4	5	5	3
	25	3	5	3	1

R E V E N D I C A T I O N S

1.- Dérivé de la thiophydantofine de formule

5

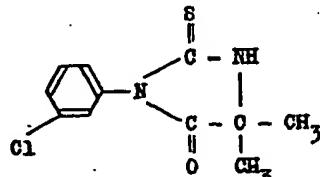


10

dans laquelle X est un atome d'halogène, n est un nombre entier de 1 à 3 et Y est $-C(R_1)_2$ ou $-CR_2$ dans lesquelles R_1 et R_2 sont chacun un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, hydroxyalkyle, alcényle, alkoxycarbonyle ou alkoxycarbonylalkyle, et R est un groupe alkylidène ou alkoxycarbonylalkylidène.

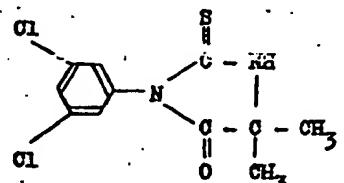
2.- Composé de formule

20



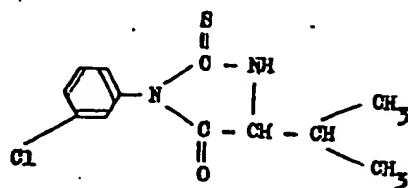
25

30



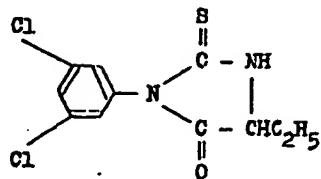
3.- Composé de formule

35



5.- Composé de formule

5



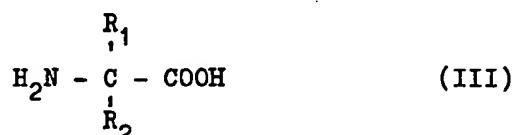
6.- Procédé de préparation des dérivés de la thichydantoïne
 10 de la formule (A) indiquée et définie dans la revendication 1,
 caractérisé en ce qu'on fait réagir un dérivé de l'isothiocyanate de
 phényle de formule

15



dans laquelle X et n ont la même signification que dans la revendica-
 20 tion 1, avec un dérivé d'amino-acide de formule

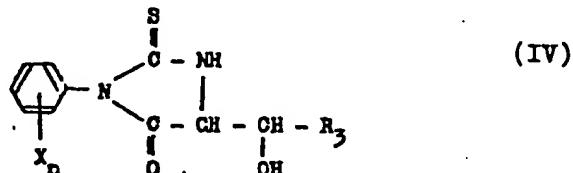
25



dans laquelle R_1 et R_2 ont les mêmes significations que dans la revendica-
 tion 1, pour obtenir des dérivés de la thichydantoïne de la formule
 (A) dans laquelle Y est $-CR_1R_2$ et R_1 et R_2 ont les significations
 sus-indiquées.

30 7.- Procédé de préparation des dérivés de la thichydantoïne de la formule (A) indiquée et définie dans la revendication 1,
 caractérisé en ce qu'on fait réagir un dérivé de la thichydantoïne de formule

35

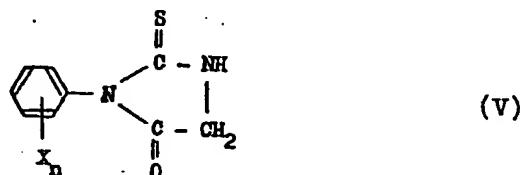


dans laquelle R_3 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, et X et n ont la même signification que dans la revendication 1, avec une solution aqueuse d'un hydroxyde alcalin, pour obtenir des dérivés de la thiohydantoin de la formule (A) dans laquelle Y est $-CR$ 5 et R a la même signification que dans la revendication 1.

8.- Procédé de préparation des dérivés de la thiohydantoin de la formule (A) indiquée et définie dans la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fait réagir un dérivé de la thiohydantoin de formule

10

15



dans laquelle X et n ont la même signification que dans la revendication 1, avec un dérivé d'aldéhyde de formule

20

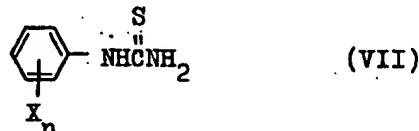


25

dans laquelle R_4 est un groupe alkyle, pour obtenir des dérivés de la thiohydantoin de la formule (A), dans laquelle Y est $-CR$ et R a la même signification que dans la revendication 1.

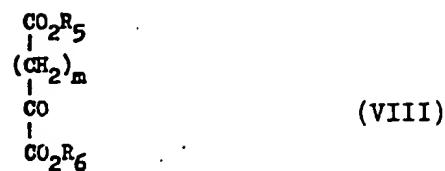
9.- Procédé de préparation des dérivés de la thiohydantoin de la formule (A) indiquée et définie dans la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fait réagir un dérivé de la phénylthiouurée de formule

30



35

dans laquelle X et n ont la même signification que dans la revendication 1, avec un dérivé de diester carbonylé de formule



dans laquelle R_5 et R_6 sont chacun un groupe alkyle et m est un nombre entier de 1 à 3, pour obtenir des dérivés de la thiohydantoïne de la formule (A), dans laquelle Y est $-\text{CR}_1$ et R a la même signification que dans la revendication 1.

10.- Composition herbicide contenant un support inerte et une quantité herbicide d'au moins un dérivé de la thiohydantoïne de la formule générale (A), indiquée et définie dans la revendication

1.

11.- Composition herbicide suivant la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle contient en outre des fongicides, des insecticides ou d'autres herbicides ou une combinaison de ces différentes substances.

12.- Composition herbicide suivant la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle est sous forme de poudre fine ou poussiére, de poudre mouillable ou de concentré émulsifiable.

20 13.- Utilisation comme herbicide des dérivés de la thiohydantoïne de la formule générale (A) indiquée et définie dans la revendication 1.